

节能减排

# 蜂窝陶瓷负载锰酸锶镧基催化剂制备及性能

路贵增<sup>1,2</sup>, 雷 泽<sup>1,2</sup>, 赵昊鹰<sup>1,2</sup>, 宋文婉<sup>1,2</sup>, 韩敏芳<sup>1,2</sup>

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 煤气化燃料电池研究中心, 北京 100083)

**摘要:** 采用不同浓度硝酸和草酸溶液对堇青石蜂窝陶瓷载体进行预处理, 考察了酸处理对载体失重率、吸水率及压缩强度的影响。采用催化剂粉体浆料涂覆法, 制备了堇青石蜂窝陶瓷负载锰酸锶镧基  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSMAZ) 整体式催化剂, 运用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 等手段对催化剂进行表征, 并在管式反应器上进行甲烷催化燃烧活性测试。结果表明, 酸处理能增大载体比表面积和吸水率; 相同条件下草酸对载体的侵蚀效果优于硝酸; 提高草酸浓度能增强侵蚀效果, 但过高浓度的酸处理会使载体压缩强度过小而无法应用。经 1050 °C 煅烧 5 h 后, 所制备的整体式催化剂具有适宜的脱落率, 无明显载体 - LSMAZ 界面反应, 并具有最高的甲烷燃烧催化活性。

**关键词:** 堇青石蜂窝陶瓷; 催化剂载体; 酸处理; 整体式催化剂; 甲烷催化燃烧

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)06-0104-05

## Preparation and catalytic activities of Lanthanum strontium manganite based catalysts supported on honeycomb ceramics

LU Guizeng<sup>1,2</sup>, LEI Ze<sup>1,2</sup>, ZHAO Haoying<sup>1,2</sup>, SONG Wenwan<sup>1,2</sup>, HAN Minfang<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;  
2. Research Center of Fuel Cell on Coal Gasification, Beijing 100083)

**Abstract:** Cordierite Honeycomb ceramic supporters were treated by different concentrations of oxalic acid and nitric acid respectively. The effects of acid treatment on weightlessness rate, water absorption rate and compressive strength of the supporters were investigated. Cordierite Honeycomb ceramics supported Lanthanum strontium manganite based  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSMAZ) catalysts were prepared by a catalyst powder slurry coating method. The resultant monolithic catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The catalytic performance for methane combustion was conducted in a tubular reactor. The results showed that acid treatment increased the specific surface area and water absorption of the supporters. Under the same condition, the erosive effect of oxalic acid on the supporters was better than that of nitric acid. The erosive effect was promoted with the increase of the oxalic acid concentration. However, the excessive concentration of acid weakened the compressive strength of the supporters, which were not used anymore. By calcining at 1050 °C for 5 hours, the resultant monolithic catalyst possessed moderate failure rate and insignificant interface reaction between support and LSMAZ, therefore it also gave the highest catalytic activity for methane combustion.

**Key words:** cordierite honeycomb; catalyst support; acid treatment; monolithic catalyst; methane catalytic combustion

## 0 引 言

矿井通风具有甲烷浓度低 (< 1%)、风量大

( > 60000 m<sup>3</sup>/h) 等特点<sup>[1]</sup>, 这部分甲烷直接排放到大气中, 不仅造成能源的浪费, 还对环境造成严重污染, 催化燃烧是有效的解决办法之一。但由

收稿日期: 2014-06-09; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.027

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2012CB215406); 高校科研业务基金资助项目(2009QH08); 大学生创新计划资助项目(Z20131307)

作者简介: 路贵增(1987—), 男, 河南郑州人, 硕士研究生, 研究方向为工业催化。E-mail: lguizeng@126.com。通讯作者: 韩敏芳, 女, 教授, 博士。E-mail: hanminfang@sina.com

引用格式: 路贵增, 雷 泽, 赵昊鹰, 等. 蜂窝陶瓷负载锰酸锶镧基催化剂制备及性能研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 104-108. 31.

LU Guizeng, LEI Ze, ZHAO Haoying, et al. Preparation and catalytic activities of Lanthanum strontium manganite based catalysts supported on honeycomb ceramics[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 104-108. 31.

于空速较高,且常有粉尘伴随,此时颗粒型催化剂因床层阻力大、易粉碎、反应过程中容易产生“热点”和局部高温及易烧结失活<sup>[2]</sup>等原因,往往难以承担工业化应用的任务,具有低压降<sup>[3]</sup>、高利用率<sup>[4]</sup>、高热传导性<sup>[5-6]</sup>、高机械强度及耐热冲击性<sup>[7]</sup>等特点的整体式催化剂是唯一选择。整体式催化剂主要由载体和活性组分构成,其中载体及活性组分的选择、载体的预处理及制备方法都对催化性能产生较大影响。常用的载体主要是金属合金和陶瓷材料,其中陶瓷材料以廉价、性能稳定等特性得到了广泛应用<sup>[8]</sup>。堇青石蜂窝陶瓷(分子式为 $2\text{MgO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )是使用较多的一种整体式陶瓷载体<sup>[9]</sup>。然而,由于制备时要经 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温煅烧,因此其比表面积一般较小,需要进行表面改性(酸处理等),在保证机械强度的条件下增加其比表面积<sup>[10]</sup>。整体式催化剂的活性组分主要有贵金属和钙钛矿类,其中钙钛矿类催化剂不仅催化活性较高,而且具有高温热稳定性好和价格低廉的优点,已经成为该领域研发的重点方向<sup>[11-13]</sup>。整体式催化剂的活性组分制备方法主要有溶胶-凝胶法、硝酸盐溶液浸渍法和浆料涂覆法等。其中浆料涂覆法相对前2种方法具有负载周期短、活性组分稳定等特点,尤其适用于直接负载于经过酸处理的催化剂载体上。使用该方法制备的过程中催化剂粉末粒径,催化剂浆料的固含量、pH值和黏度,表面活性剂的选用,基体抽离浆料的速度,催化剂载体的选择等均能影响涂覆均匀程度、牢固度和活性分布,进而影响催化活性及稳定性<sup>[14-15]</sup>。然而,焙烧温度对活性组分牢固度及催化活性影响的研究却鲜有报道。笔者通过对堇青石蜂窝陶瓷不同形式的酸处理,考察酸处理对载体吸水率等物性的影响,确定适宜的处理条件。采用浆料涂覆法制备以最新研制的钙钛矿型催化剂 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ (LSMAZ)为活性组分的整体式催化剂,研究制备工艺对整体式催化剂性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 载体的酸处理

将堇青石蜂窝陶瓷(规格为 $\phi 9.5\text{ mm} \times 8.0\text{ mm}$ , 47孔/ $\text{cm}^2$ ,方孔)分别置于一定质量分数(0%、10%、20%、30%、40%)的硝酸和草酸溶液(自配)中,密封后于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱环境中浸泡4 h,取出后经水

洗—超声清洗(20 min)—水洗,放入烘箱中于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥2 h,然后于马弗炉中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2 h(去除残余水分),置于干燥器中冷却至室温后称重。

### 1.2 载体的表征

1) 失重率测定。将载体称重,并进行失重率计算。失重率=(酸处理前载体的质量-酸处理后载体的质量)/酸处理前载体的质量 $\times 100\%$ 。

2) 吸水率测定。将 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2 h干燥后的载体浸入蒸馏水中常温浸泡48 h,取出并吹去孔道表面水珠,立即称重。吸水率=(吸水饱和载体的质量-干燥载体的质量)/干燥载体的质量 $\times 100\%$ 。

3) 压缩强度测定。参考GB/T 1964—1996《多孔陶瓷压缩强度试验方法》。采用WD 100型万能试验机测试载体的压缩强度(载体轴向压碎强度)。

### 1.3 整体式催化剂的制备

1) 催化剂粉体制备。采用硝酸盐-甘氨酸溶液燃烧法<sup>[16]</sup>制备LSAMZ催化剂粉体。

2) 催化剂粉体浆料制备。称取质量为 $m$ 的催化剂粉体置于球磨罐中,再称取一定质量的乙醇和异丙醇(质量比1:1)置于球磨罐中,配置成粉体固含量为10%的浆料。然后加入一定量的乙基纤维素( $m \times 0.4\%$ )和鱼油分散剂( $m \times 0.5\%$ ),在球磨机上球磨24 h后作为涂覆浆料。

3) 浆料涂覆及焙烧。采用浸渍提拉法进行浆料涂覆:将蜂窝陶瓷载体缓慢放入浆料中,静置25 s左右,以 $1\text{ mm/s}$ 的速度缓慢匀速提拉出来,在空气中静置干燥后,重复之前的提拉浸渍2次,之后将载体置于烘箱中经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥2 h,然后置于马弗炉中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2 h;重复该过程(提拉浸渍—干燥—焙烧)5次,再分别经 $900$ 、 $1050$ 和 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧5 h,最后于超声波清洗机中超声振荡4次,干燥后即可制得一定负载量的整体式催化剂。

### 1.4 整体式催化剂的表征分析

1) 物相分析。将空白载体研磨后与LSAMZ催化剂粉体充分混合,然后分别在 $900$ 、 $1050$ 和 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧5 h,对所得共混粉体做XRD测试,考察两者化学相容性。

采用X'Pert MPD Pro型X射线衍射仪(XRD)鉴定催化剂的晶体结构。仪器工作条件是:使用铜 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$ ,工作电压和电流分别为 $36\text{ kV}$ 和 $30\text{ mA}$ ,步长是 $0.02^\circ$ ,扫描速度为 $0.5\text{ (}^\circ\text{) / s}$ ,扫描角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

2) 微观形貌分析。采用JSM6700F型冷场发射

扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察样品的微观形貌, 分为断面和表面形貌。

3) 活性组分脱落率分析。检测活性组分与载体结合的牢固度, 牢固度用超声波清洗机 (ABLE-Y0640 型) 处理后的脱落率评价。超声功率 40 W, 工作频率 25 Hz, 超声时间为 30 min。样品烘干后称重。脱落率 = (超声前样品质量 - 超声后样品质量) / (超声前样品质量 - 空白载体质量) × 100%。

### 1.5 整体式催化剂的活性评价

在自制的内径为 10 mm 的石英管式反应器中进行催化剂活性评价。评价条件: 装填一个整体式催化剂; 反应气体体积比为  $V(\text{CH}_4) : V(\text{O}_2) : V(\text{He}) = 1 : 4 : 95$ , 空速为  $20000 \text{ h}^{-1}$ ; 采用 3420A 气相色谱仪在线分析气体成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸处理对失重率、吸水率及压缩强度的影响

1) 酸处理对载体失重率的影响。图 1 为经一定浓度的草酸和硝酸处理 4 h 后载体的失重率变化曲线。

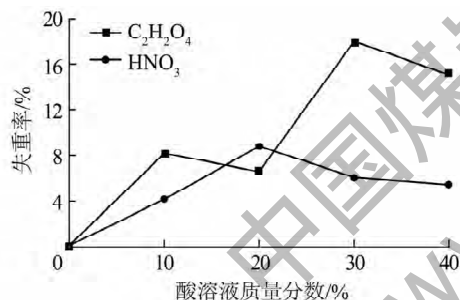


图1 酸处理对载体失重率的影响

由图 1 可见, 经草酸或硝酸处理后, 载体失重率均有所增加。10% 和 20% 的草酸处理效果相当, 载体失重率在 7% ~ 8%; 提高草酸质量分数至 30% 和 40% 后, 载体失重率增加至 15% ~ 18%。相对于草酸来讲, 硝酸浓度对失重率的影响不太显著, 经 10%、20%、30% 和 40% 的硝酸处理后载体的失重率在 3% ~ 9%。

通过  $\text{N}_2$  吸附测定了酸处理前和 20% 草酸处理后载体的比表面积, 分别为  $0.02, 11.01 \text{ m}^2/\text{g}$ , 这是由于酸溶出了载体中的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子, 导致载体微孔增加, 比表面积增加<sup>[10]</sup>, 这也有利于活性组分的附着。

2) 酸处理对载体吸水率的影响。堇青石载体的吸水性是影响负载效果的关键因素之一<sup>[15]</sup>。对

不同浓度的草酸和硝酸处理前后堇青石载体的吸水率做了测定, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 经酸处理后, 载体的吸水率明显提高。经 10% 和 20% 的草酸处理后载体吸水率相当, 达 34% ~ 35%; 提高草酸质量分数至 30% 和 40% 后, 载体吸水率提高至 41% ~ 42%。相对草酸来讲, 硝酸质量分数变化对载体吸水率的影响不大, 经 10%、20%、30% 和 40% 的硝酸处理后载体吸水率在 33% ~ 36%。当酸质量分数较低 (10%、20%) 时, 草酸和硝酸对载体吸水率的影响效果相当, 但当酸质量分数较高 (30%、40%) 时, 草酸对载体吸水性能的提升效果更明显。吸水率与失重率的变化规律基本一致。

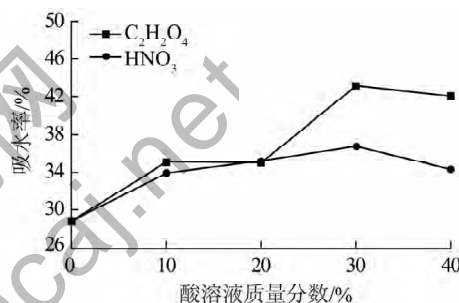


图2 酸处理对堇青石吸水率的影响

3) 酸处理对载体压缩强度的影响。图 3 为经不同质量分数的草酸和硝酸处理 4 h 前后载体的压缩强度变化曲线。

从图 3 可以看出, 未经酸处理的载体的压缩强度较高, 达 2.20 MPa; 经不同质量分数的酸处理后, 载体压缩强度均明显降低。随着草酸质量分数的提高, 载体压缩强度急剧下降 (当草酸质量分数从 10% 提高到 40% 时, 载体机械强度从 1.79 MPa 下降到 0.97 MPa)。随着硝酸质量分数的提高, 载体压缩强度呈现出先稍微下降 (从 1.51 MPa 到 1.28 MPa) 而后又略微增加 (从 1.65 MPa 到 1.85 MPa) 的趋势, 但总体影响不明显, 这可能是由于在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  的处理环境下, 随着质量分数的增加硝酸更容易挥

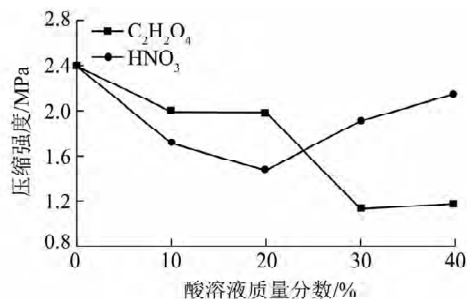


图3 酸处理对载体压缩强度的影响

发,导致溶液中硝酸的实际质量分数反而有所下降所致。整体来看,硝酸对载体的侵蚀效果不如草酸显著。当酸质量分数为20%时,草酸和硝酸的侵蚀效果相当,此时载体压缩强度分别为1.63和1.28 MPa。

综合考虑载体的压缩强度、吸水率及经济因素,选取经20%草酸处理之后的载体进行活性组分的负载。

## 2.2 整体式催化剂活性组分脱落率影响因素

活性组分的牢固度对整体式催化剂至关重要,不同温度煅烧制备的整体式催化剂的活性组分累计脱落率随超声处理次数的变化如图4所示。

由图4可知,煅烧温度越高,活性组分的累计脱落率越低。经4次超声振荡,分别经900、1050和1200℃煅烧5h制备的整体式催化剂平均累计脱落率变化情况分别为20.8%→32.22%、12.48%→18.77%和2.75%→3.86%,活性组分最终负载率(活性组分占载体质量分数)分别为17.13%、24.24%和25.48%,表明高温可以使活性组分更好地附着在载体表面,从而有效抑制其脱落。然而,由于高温对催化剂活性的负面作用,煅烧温度应根据活性组分负载量、活性组分与载体在高温下是否化学相容和整体式催化剂的活性等因素来决定。

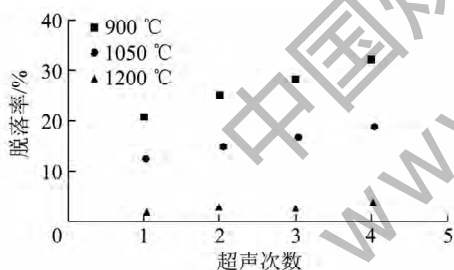


图4 不同温度煅烧制备的整体式催化剂的累计脱落率随超声次数的变化

## 2.3 整体式催化剂物相分析

高温煅烧时活性组分是否与载体化学相容,直接影响到整体式催化剂的催化活性。将研磨后的载体粉末与催化剂粉末充分混合(质量比4:1),分别经900、1050和1200℃煅烧5h后,对所得共混粉末作了XRD测试,其图谱如图5所示。为便于对比,还给出了载体粉末和催化剂粉末的XRD图谱。从图5中可以看出,共混粉体经900和1050℃煅烧5h后,XRD峰是催化剂粉末和载体的特征衍射峰的叠加,且没有新的衍射峰出现,证明两者化学反应兼容;而经1200℃煅烧5h后,混合粉体中催化剂

的特征衍射峰几乎消失,证明该煅烧温度下活性组分和载体不能共存。

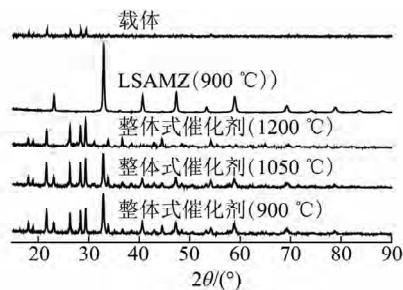


图5 载体与催化剂混合煅烧后的XRD图谱

## 2.4 整体式催化剂微观形貌分析

图6给出了草酸处理前后载体表面微观形貌和负载活性组分之后的整体式催化剂的微观形貌。

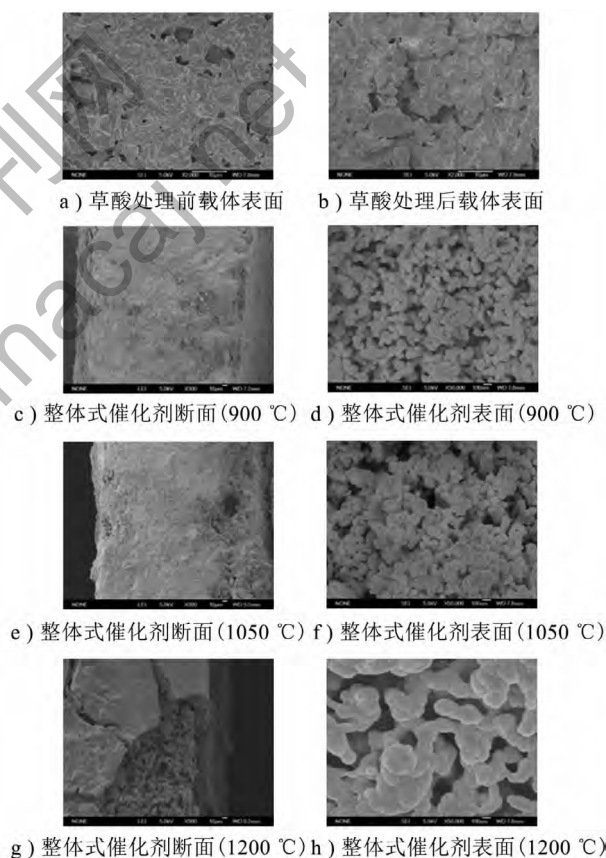


图6 整体式催化剂和酸处理前后载体FE-SEM图

从图6a、图6b可以看出,草酸处理前载体表面较为光滑平整,没有明显的孔结构;草酸处理之后载体表面变的粗糙,有较多空隙出现,这也有利于活性组分颗粒的附着。从图6c~h中可以看出,对于不同煅烧温度所制备的整体式催化剂:煅烧温度为900℃时,活性组分均匀附着于载体表面,与载体结合较为牢固,活性组分涂层平均厚度约10 μm,载体表面活性组分颗粒为粒径低于100 nm的纳米级圆

球形,且颗粒之间空隙较为丰富;煅烧温度为1050℃时,活性组分涂层平均厚度达到20 μm左右,且与载体未发生明显的界面反应,载体表面活性组分颗粒发生轻微长大,并有轻微烧结团聚现象出现,颗粒形貌介于圆形和棒状之间;煅烧温度为1200℃时,活性组分与载体结合十分牢固,呈干裂状,活性组分涂层平均厚度大于20 μm,颗粒急剧增大,有的颗粒尺寸甚至大于200 nm,并且颗粒之间已经烧结团聚,这会显著降低活性组分的比表面积,进而降低催化活性。

### 2.5 整体式催化剂催化活性分析

图7给出了分别经900、1050和1200℃煅烧5 h所制备的整体式催化剂对甲烷的催化燃烧活性。为了更方便的衡量与对比每种物质的催化活性,将每条曲线所对应的起燃温度( $T_{10}$ )、半转化温度( $T_{50}$ )和完全转化温度( $T_{90}$ )列于表1中。

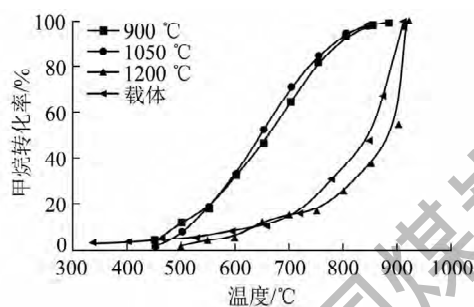


图7 整体式催化剂甲烷催化活性

表1 整体式催化剂对甲烷催化燃烧活性

催化剂 样品	煅烧温 度/℃	甲烷燃烧催化活性/℃		
		$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$
900℃样品	900	488	660	790
1050℃样品	1050	514	646	778
1200℃样品	1200	636	883	913
载体	—	634	848	903

由图7可以看出,未负载活性组分的空白载体的催化活性较差,其 $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别高达634、848和903℃。经900和1050℃煅烧制备的整体式催化剂活性相当,两者的 $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别为488、660、790℃和514、646、778℃,后者的活性略微好于前者的,这可能是由于后者的负载量更大所致(17.13%对应24.24%);而经1200℃煅烧制备的整体式催化剂活性急剧下降,其 $T_{10}$ 、 $T_{50}$ 和 $T_{90}$ 分别高达636、883和913℃,甚至低于空白载体的活性。从XRD结果来看,其钙钛矿衍射峰几乎消失,钙钛

矿活性中心不再显露。从SEM图来看,附着在载体表面的活性组分颗粒已经粗化,且出现严重的烧结现象,导致活性组分比表面积降低,从而显著降低其催化活性。

### 3 结 论

1) 草酸和硝酸侵蚀能够增加堇青石载体的比表面积和吸水率,使催化剂更好地附着,并且提高酸浓度能够增强对载体的侵蚀性,综合失重率、吸水率和压缩强度,选择经20%草酸处理的堇青石作为载体最佳。

2) 进一步考察了煅烧温度对负载效果的影响,结果表明提高煅烧温度能够降低活性组分脱落率,经1050℃煅烧5 h制备的整体式催化剂脱落率适宜,活性组分与载体表面未发生明显的界面反应,并具有最高的甲烷燃烧催化活性。

3) 不足之处在于整体式催化剂煅烧温度仍然较高,可以考虑在载体和活性组分直接负载一层大比表面惰性涂层,提高负载效果及催化活性。

### 参考文献

- [1] 谢凯萍,袁梅,马科伟,等.我国煤矿风排瓦斯利用的探讨[J].煤矿现代化,2010(2):1-2.
- [2] Gandia L M, Vicente M A, Gil A. Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 38(4): 295-307.
- [3] Irandoust S, Andersson B. Monolithic catalysts for nonautomobile applications [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1988, 30(3): 341-392.
- [4] Kapteijn F, Nijhuis T A, Heiszwolf J J *et al.* New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures [J]. Catalysis Today, 2001, 66(2/4): 133-144.
- [5] Liu H, Zhao J D, Li C Y *et al.* Conceptual design and CFD simulation of novel metal-based monolith reactor with enhanced mass transfer [J]. Catalysis Today, 2005, 105(3/4): 401-406.
- [6] Mei H, Li C, Liu H. Simulation of heat transfer and hydrodynamics for metal structured packed bed [J]. Catalysis Today, 2005, 105(3/4): 689-696.
- [7] 邵潜,龙军,贺振富.规整结构催化剂及反应器[M].北京:化学工业出版社,2005:23-41.
- [8] 张益群,余立挺,马建新.构件化催化剂的研究现状与应用[J].工业催化,2003,11(1):1-7.
- [9] Avila P, Montes M, Miro E E. Monolithic reactors for environmental applications: a review on preparation technologies [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 109(1/3): 11-36.

(下转第31页)

较为理想。

脂肪族物质主要指烷烃和烯烃,也包含少量脂环化合物等。随热解温度的升高,脂肪族物质含量不断增加,说明热解初期,煤中烷烃、烯烃随温度升高最先析出,600℃后,脂肪族物质析出量增加不大。600℃下煤焦油脂肪族含有44种化合物,其中直链烷烃26种、环烷烃4种、烯烃12种、其他2种。芳香族化合物主要包括芳香烃及其衍生物,也包括一些多环芳烃和含N、S的杂环物质,如萘、茚、联苯、吡啶、喹啉、噻吩等。与脂肪族类似,随热解温度升高芳香族物质含量增加,同样在600℃以后增加趋缓。600℃下煤焦油芳香族含有76种化合物,其中芳香烃41种、含氧化合物13种、含氮化合物22种。随热解温度升高极性物含量下降较明显,说明高温有利于极性官能团分解。600℃下煤焦油极性物含有45种化合物,其中含氧化合物16种、含氮化合物26种、其他3种。

### 3 结 论

1) 榆林煤采用外热式回转炉热解效果良好。榆林煤适宜热解温度为600℃,此时所得煤焦油产率达到极大值8.66%,为格金焦油产率的79.5%。

2) 榆林煤热解半焦结构强度随热解温度升高而增大,600℃时,半焦结构强度在78%以上。半焦微孔随热解温度升高而增大,温度越高,气孔结构越发达。

3) 煤焦油中脂肪族和芳香族含量与热解温度成正比,极性物含量与热解温度成反比。500℃时,脂肪族、芳香族质量分数约40%,极性物约54.6%;温度达到700℃时,脂肪族和芳香族质量分数达到60%以上,极性物仅为30%,说明极性物在高温下易分解;热解温度600℃时,脂肪族和芳香族质量分数在50%以上,极性物约32.9%,族组成较为理想。

#### 参考文献:

- [1] 郭树才. 煤化学工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 88 - 126.
- [2] 杜铭华, 戴和武, 俞珠峰, 等. MRF 年轻煤温和气化(热解)工艺[J]. 洁净煤技术, 1995, 1(2): 30 - 33.
- [3] Atwood M T, Schulman B L. Toscoal process dash pyrolysis of western coals and lignites for char and oil production[J]. Preprints of Papers American Chemical Society Division of Fuel Chemical, 1977, 22(2): 233 - 252.
- [4] 马国君, 戴和武, 杜铭华, 等. 神木煤回转炉热解实验研究[J]. 煤炭科学技术, 1994, 22(11): 37 - 39.
- [5] Encoal Corporation, Rosebud SynCoal Partnership. Clean technology: upgrading of low - rank coals [R]. Washington: the United States Department of Energy, 1997.
- [6] 周仕学, 戴和武, 杜铭华, 等. 年轻煤内热式回转炉热解试验研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 1997(1): 21 - 23.
- [7] 王利斌, 商铁成, 裴贤丰, 等. 低阶煤内热式滚动床清洁热解提油方法: 中国, CN101580727A [P]. 2009 - 11 - 18.
- [8] 周仕学, 戴和武, 曲思建, 等. 褐煤内热式回转炉温和气化的研究[J]. 洁净煤技术, 1998, 4(2): 37 - 39.
- [9] 付东升, 郑化安, 杨 阳, 等. 固体热载体热解焦粉成型工艺及性能研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 44 - 46, 50.
- [10] 白金锋, 徐 君, 张 臻, 等. 内热式滚动床对神木长焰煤热解提油性能的研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(1): 114 - 117.
- [11] 朱海月. 小粒径低阶煤低温热解研究进展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 79 - 82.
- [12] 徐振刚. 日本的煤炭快速热解技术[J]. 洁净煤技术, 2001, 7(1): 48 - 51, 56.
- [13] 王 雄, 周文权, 李 辉. 中低温煤焦油的综合利用[J]. 环境工程, 1994, 12(3): 63 - 64.
- [14] 周新良. 低阶煤热解提质多联产技术的研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 47 - 51.
- [15] Zhang Mengdie, Wang Ze, Zhang Xiwen *et al.* Experimental study on fast pyrolysis of bituminous coals by solid heat carrier at low temperature[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(3): 530 - 535.

#### (上接第108页)

- [10] Shigapov A N, Graham G W, Maccabe R W *et al.* The preparation of high - surface - area cordierite monolith by acid treatment[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 182(1): 137 - 146.
- [11] Alifanti M, Kirchnerova J, Delmon B. Methane and propane combustion over lanthanum transition - metal perovskites: role of oxygen mobility[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 262(2): 167 - 176.
- [12] Kaddouri A, Gelin P, Dupont N. Methane catalytic combustion over La - Ce - O - perovskite prepared using dielectric heating[J]. Catalysis communications, 2009, 10(7): 1085 - 1089.
- [13] Gao Z M, Wang R Y. Catalytic activity for methane combustion of the perovskite - type La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> oxide prepared by the urea decomposition method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 98(3/4): 147 - 153.
- [14] Fabbri L, Rossetti I, Forni L. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as primer for supporting La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub> on cordieritic honeycombs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56(3): 221 - 227.
- [15] 李 游. 整体式 SCR 蜂窝型催化剂的制备工艺及性能评价[D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 34 - 45.
- [16] 雷 泽, 孙 义, 韩敏芳, 等. La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 催化剂的制备、表征及甲烷催化燃烧性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(9): 2129 - 2134.